⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-107943

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和63年(1988)5月12日

C 07 C 7/10

6692-4H

審査請求 未請求 発明の数 10 (全7頁)

会発明の名称

芳香族イミドのシリル化法および生成したシリルイミド

到特 頭 昭62-218106

, ❷出 願 昭62(1987)9月2日

優先権主張

@1986年9月2日發米国(US)@902,813

砂発 明 者

ジョナサン・デビツ

アメリカ合衆国、ニユーヨーク州、レツクスフオード、フ

エアウエイ・レーン、11番

ド・リツチ ゼネラル・エレクトリ

ツク・カンパニイ

アメリカ合衆国、12305、ニユーヨーク州、スケネクタデ

イ、リバーロード、1番

の代 理 人

弁理士 生沼 徳二

明 細 普

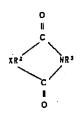
1. 発明の名称

芳香族イミドのシリル化法および生成したシ リルイミド

- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 次式:

のシリル芳香族イミドの製造方法において、 (A) 次式:

のポリシランと次式:



のハロ芳香族イミドとの反応を、有効量の選移金 類触媒の存在下で行い、

(B) 得られたシリル芳香族イミドを (A) の 混合物から回収する

工程を含むシリル芳香族イミドの製造方法 [式中の X はハロゲン、R は X、水素、 $C_{(1-8)}$ アルコキシ、 $C_{(1-13)}$ 炭化水素、および関換 $C_{(1-13)}$ 炭化水素、および関換 $C_{(1-13)}$ 炭化水素から選ばれる一価の基で、 R^1 は R、-O ーおよび -S ーから選ばれ、その R^1 が -O ーまたは -S ーまたはそれらの混合物であるとき、

R! はーSi O Si ーおよびーSi S Si ー連結基を形成

特開昭63-107943(2)

することができ、 R^2 は三価の $C_{(8-13)}$ 芳香族有機基で、 R^2 は一価の置換および非單換 $C_{(1-13)}$ 炭化水素基から選ばれ、そしてn は 1 乃至 5 0 の 値の整数である 1 。

- 2. ジシランがジメトキシテトラメチルジシランである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3. 選移金属触媒がテトラキスートリフェニルフェニルホスフィンパラジウムである特許請求の 範囲第1項記載の方法。
- 4. クロロフタルイミドがN-n-ブチル-4--クロロフタルイミドである特許請求の範囲第1 項記載の方法。

5. 次式:

基から選ばれ、 R^4 は一価の $C_{(1-14)}$ 炭化水素基または中性基で置換された一価の $C_{(1-14)}$ 炭化水 紫基、そしてa は 0-2 の値の整数である] のイミドジシロキサン。

8. 次式の化合物。

- g.Nーメチルー4ージメトキシメチルシリル フタルイミド。
- 10. N-メチルー4ートリメトキシシリルフ タルイミド。
- 11. Nープチルー4ークロロジメチルシリルフタルイミド。
- 12. N-メチルー4-ジクロロメチルシリルフタルイミド。
 - 13. N-メチル-4-ジメチルメトキシシリ

[式中の R^2 は三価の $C_{(8-18)}$ 芳香族有機基、 R^3 は一価の選換および非選換 $C_{(1-13)}$ 炭化水素基から選ばれ、 R^4 は一価の $C_{(1-14)}$ 炭化水素基または中性基で選換された一価の $C_{(1-14)}$ 炭化水素基素、 R^3 はハロゲンまたは- O R^4 から選ばれる一価の基、そして8は0乃至2の値の整数である]のシリル芳香族イミド。

6. 4-(ジメチルメトキシシリル) N-n- ブチルフタルイミド。

7. 次式:

[式中のR² は三価のC ₍₆₋₁₃₎芳香族有機基、 R³ は一価の置換および非置換 C ₍₁₋₁₃₎ 炭化水素

ルフタルイミド。

3. 発明の詳細な説明

売 明 の 背 景

バリー(Barry)らの米国特許第2、474、 087号に開示されているように、ハロゲン化有 機化合物、たとえばアルキルハロゲン化物または アリールハロゲン化物を、金属触媒の存在下でハロジシランと反応させてオルガノシランを製造するには、ジシランが使用されてきた。これと似た 方法が、アトウェル(Atvell)らの米国特許第3、 772、347号に関示され、この方法ではハロゲン化ジシランと有機塩化物、たとえばクロロベンゼンまたは塩化プチルを用いて適当なオルガノハロシランを製造する。

活性化した芳香族基質をポリシランによって遷移金属触媒の存在下でシリル化する反応がどう進むかは、予想が難しいことがある。芳香核上の活性化基の性質によって、核のシリル化が促進されたり妨害されたりすることがわかっている。たとえば、松本らのJOMC85、C1(1985)

特開昭63~107943(3)

に関示されているように、ニトロクロロペンゼンをジシランでシリル化するのが容易である。 しかし経験によれば、ジシランは周知の通りカルボニル 置換方であるので、カルボニル 置換方で族 化合物をポリシランでシリル化することはほアルジ と ドのアルコールへの転化が特公昭 5 9 - 4 2 3 9 1 号に示されている。 P - キノンの還元シリル 化が松本らのケミストリーレター(Chem. Lett.)4 (1982)、第533-534頁に示されている。 ある 種の 官能化 ロフタル 酸 無水物のジンランル 化よるシリル化も不可能である。

芳香族基質のポリシランによるシリル化が容易なことを予想できるもう一つの要因は、珪素に結合したポリシランの一価の基の性質である。場合によっては、たとえば芳香族基質は、珪素に1個以上の官能基、たとえばハロゲンまたはアルコキシが結合したポリシランより、珪素に一価の炭化水素基が結合したポリシラン、たとえばヘキサメ

チルジシランによってシリル化されやすい。珪奈に結合した一価の官能基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシおよびペントキシ、またはフェノキシ基およびクロロ、ならびにそれらの混合物が好ましい。

本発明は、カルボニル屋換芳香族化合物、たとえばハロゲン化芳香族無水物と異なり、他の官能化した芳香族ジカルボニル化合物、たとえばハロゲン化芳香族イミド、具体的にはクロロフタルイミドは、ハロゲンやアルコキシのような官能基でを提出したポリシランを含めたポリシランで容易にシリル化できるという知見に基づくものである。つまり本発明は次式に従うシリル芳香族イミドの合成を提供する。

ここでXはハロゲン、RはX、水衆、C $_{(1-8)}$ アルコキシ、C $_{(1-18)}$ 炭化水衆および置換した C $_{(1-18)}$ 皮化水衆よりなる群から選ばれる一価の基で、R は、R、- O - および- S - から選ばれ、R が- O - または- S - またはそれらの混

合物のとき、R¹は-SiOSi-および-SiSSi-

連結基を形成することができ、 R^2 は三価の $C_{(8-13)}$ 芳香族有機基で、 R^3 は一価の $C_{(1-13)}$ 炭化水素基および中性基で関換された一価の $C_{(1-13)}$ 炭化水素基から選ばれ、そしてn は 1 乃至 5 0 の値の整数である。

発明の開示

本発明は、次式:

のシリル芳香族イミドの製造方法を提供し、この 方法は

(A) 次式:

【DIP-J Classic 試用版】

特開昭 63-107943(4)

のポリシランと次式:

のハロ芳香族イミドとの反応を、有効量の遷移金 属触媒の存在下で行い、

(B) 得られたシリル芳香族イミドを (A) の 混合物から回収する

工程からなる。式中のR、 R^1 、 R^2 、 R^3 、n およびXは上記定義の通りである。

式(1)および(2)のRおよび R^1 の基には、たとえば水常;ハロゲン、たとえばクロロおよびブロモ; $C_{(1-8)}$ アルコキシ、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ: $C_{(1-8)}$ アルキル、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル:アリール基およびハロアリール基、たとえばフェニル、トリル、キシリル、ナフチル、クロロ

フェニル; アルケニル基、たとえばピニル、アリル; ハロアルキル基、たとえばトリフルオロプロピルなどがある。

式 (1) および (3) の R² の基には、たとえば



などがある。

式 (1) および (3) の R^3 の基には、たとえばRの範囲の $C_{(1-8)}$ アルキル基、および $C_{(8-13)}$ アリール基がある。

式 (1) のハロ芳番族イミドには、たとえば N ープチルー 3 ークロロフタルイミド、 N ープチルー 4 ークロロフタルイミド、 N ーフェニルー 3 ークロロフタルイミド、 N ーフェニルー 4 ークロロフタルイミドなどがある。

式 (2) で示されるポリシランにはヘキサメチルジシラン、クロロベンタメチルジシラン、1.

2 - ジクロロテトラメチルジシラン、1、1、2

された一価の C (1-14) 敗化水素基で、 R 5 はハロ

2 - テトラクロロジメチルジシラン、ヘキサクロロジシラン、メトキンペンタメチルジシラン、1,2 - ジメトキシペンタン、1,2 - ジエトキシペンタメチルジシランなどがある。

本発明は式(1)の範囲内の特定のシリル芳香 族イミドも包含する。これらのシリル芳香族イミ ドは次式:

で表わされる。式中の R^2 および R^2 は上記定義 の通りであり、 R^4 は一価の $C_{(1-14)}$ 敗化水素基 または、シリル化の際に中性な基、たとえばニトロ、クロロ、シアノまたはそれらの混合物で置換

れ、そして a は 0 乃至 2 の整数である。 R 4 の基には、たえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、フェニル、キシリル、トリル、ナフチルまたはそれらの混合物があり、これらの基は 1 個以上のハロゲン基、たとえばクロロ、フルオロ、プロモで置換されていてもよく、たとえばトリフロブロピル、クロロフェニルおよびニトロフェニルである。 R 5 の基には、たとえばクロロ、プロモ、フルオロ、メトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキ

式4)のシリル芳香族イミドから次式:

シ、フェノキシおよびそれらの混合物がある。

特開昭 63-107943(5)

のイミドジシロキサンを得ることができる。ここでR²、R³、R⁴および a は上記定義の通りである。式(4)のシリル芳香族イミドおよび式(5)のイミドジシロキサンは耐熱性の接着促進剤として有用である。

本党明を実施するにあたって用いることのできる選移金属触媒は、たとえばバラジウム、Pd/C、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ピス(ペンソニトリル)パラジウムジクロリド、ピス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリドなどである。

有効量の遷移金属触媒とは、式(1)のハロジカルボニル化合物の重量に基づいて 0.01-0.10部の選移金属触媒を使用できることを意味する。

本発明を実施する際には、式(3)のハロ芳香 族イミドと式(2)のポリシランとの反応を、上 述したような有効量の選移金属触媒の存在下で行 う。反応を不活性ガス努団気、たとえば窒素、ア ルゴンまたは他の希ガス中で行うと良好な結果が

当衆者が本発明を実施しやすいように以下の実 施例を例示する。本発明はこれらの実施例に限定 されない。すべての部は重量基準である。

灾施例 1

1. 2 6 g (5. 6 2 ミリモル) のN-n-ブ チルー4ークロロフタルイミドおよび2. 0g (1. 12ミリモル) の1, 2ージメトキシテト ラメチルジンランを含有する20㎡のトルエンの ・ 溶液を、40m(5モル%)のテトラキストリフ ェニルフェニルホスフィンパラジウムと共にアル ゴン中で加熱して選流させた。遠流溶液は金黄色 に変わり、次に深赤色に変化した。48時間遺流 した後、混合物を放冷し、有機溶剤をストリッピ ング除去した。次に30回の乾燥したヘキサンを 加えて残留物を特裂した。残留物を沪過によって 除去し、次に減圧下で溶剤を除去した。収率83 %で4-(ジメチルメトキシシリル)-N-n-ブチルフタルイミドが得られた。生成物の組成を 賞量スペクトル・ガスクロマトグラフィー分析に よって確認した。

得られることを確かめた。ハロ芳香族イミドとポリシランの割合は広い範囲で変えられる。しかし、ハロ芳香族イミド1モル当り珪素2グラム原子以上とするのに十分な量のポリシランを用いるのが好ましい。

不活性有機溶剂、たとえばトルエン、アニソール、キシレン、メシチレンを使用して、ポリシランと芳香族ハロゲン化物との反応をうまく進めることができる。 1 1 0 ℃ - 3 0 0 ℃の温度を用いることができる。所望のシリル芳香族イミドの回収は標準的回収法によって行うことができ、たとえば、無極性溶剤、具体的にはヘキサンの添加によって沈澱させてから沪過し減圧下で溶剤を除去すればよい。

本発明のシリル芳香族イミドは、RTV(室温 硬化性)配合物用の接着促進剤として、また対応 するシリル芳香族無水物、たとえば1,3ーピス (フタル酸無水物)ジシロキサンを標準的なアル カリ加水分解法で製造する際の中間体として有用 である。

質量分析スペクトルの結果は下記のとおりであ る。

 $M \nearrow e$ 2 9 1 (5 0 % bp, parent ion);

M/e 276 (bp, P+-CH₂).

M/e 2 6 2 (5% bp. $P^+ - C_2 H_5$).

M/e 234 (10%bp, P+-C, Hs)

赤外線吸収スペクトルは、1750及び170 1 cm っにイミドカルポニルによる強い吸収帯を示 した。

この物質をヘキサン溶離液でシリカゲルクロマトグラフィーにかけたところ、最初に形成された メトキシシランの加水分解が生じ、次式:

特開昭63~107943(6)

で扱わされる対応するピスイミドが得られた。 得られたピスイミドのNMR (CDC2:) デークを下記に示す。

ô7. 92 (s. 2 H. 芳密族H4)、

δ7. 88 (d. 2 H. J₅₋₈ → 8 Hz.

芳香族 H。)、

δ7.80 (d.2H, J₅₋₈ - 8 Hz, 汚俗族Hs)、

δ 3. β 8 (t. 4 H, J = 1 1 Πz, N = C H z = C 2 H z)

 δ 0. δ - 1. 2 (m, 1 4 H, N - C H₂ C₂ H₇)

δ 0. 1 (s. 12 H, Si C H; O)

赤外線吸収スペクトルは、1761及び170 5 cm⁻¹ にイミドカルポニルによる強い吸収帯を示した

このピスイミドはシリコーンRTV接着促進剤として有用である。

爽施例 2

0. 2soN-sfn-4-00079n45

る7.70 (s, 2 H, 芳香族 H₄)、 る7.67 (d, 2 H, J₅₋₆ = 8 llz, 芳香族 H₆)、

δ7.53 (d.2 H. J₅₋₆ = 8 liz. 芳香族 H₃)、

δ 2. 9 1 (s, 6 H, N - C H;).

δ0.28 (s, 12H, Si (CH:)2).

爽施例 3

9 8 g (0. 4 3 モル)のNーメチルー4ークロロフタルイミドと9 3 g (0. 4 4 モル)のsym ーテトラメトキシジメチルジシランを含有する反応混合物を溶剤なしで、1 モル%のテトラキス (トリフェニルホスフィン)パラジウムの存在下で1 4 5 ℃に加熱した。2 4 時間後、5 7 gのメチルトリメトキシシランが得られた。 滅圧 蒸留によって、1 9 g の Nーメチルー4ージメトキシメチルシリルフタルイミド (沸点 1 6 0 ℃/0.1トル)が得られた。

実施例 4

27g(0.11モル)のヘキサメトキシジシ

ド、 0. 3 7 g の 1, 2 ージメトキシテトラメチルジシラン、および 4 0 嘘の (Ph: P) 4 Pd を使用した以外は、実施例 1 の手順を繰り返した。溶液をかきまぜながら 1 5 時間加熱したところ、収率 5 5 % で N ーメチルー 4 ー (ジメチルメトキシシリル) フタルイミド (沸点 1 4 8 - 5 3 ℃/1トル) が得られた。

実施例1と同様にして、得られた化合物を1,3 ーピス (Nーメチルー4ーフタルイミジル)テトラメチルジシロキサンに変換すべく加水分解を行った。

生成した次式

で表わされる化合物 (融点 1 6 9 - 7 0 ℃) の N M R (C D C & 1) データを下記に示す。

ランと21g(0.11モル)のN-メチル-4
-クロロフタルイミドを一緒に、窒素中で1モル
%のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの存在下で145℃に加熱するよう反応計
画をたてる。その後の減圧蒸留によって、所望の
化合物であるN-メチル-4-トリメトキシシリ
ルフタルイミドが得られる。

実施例 5

5 を (0.021モル)の n ー ブチルー 4 ークロフタルイミドと3.95 を (0.021モル)の1.2 ー ジクロロテトラメチルジシランを10 副の0ーキシレンに溶解した反応混合物を、5 モル%のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの存在下で150℃に加熱した。24時間の反応時間の後、GC(ガスクロマトグラフィー)およびGC/MS(質量分析)分析からNーブチルー4ークロロジメチルシリルーフタルイミド(沸点155-60℃/1トル)が収率24%で得られたことがわかった。生成物は減圧蒸留によって容易に分離できる。

特開昭63-107943(ア)

実施例 1 と同様にしてこの生成物を 1.3 - ピス (N-ブチルー4-フタルイミジル) テトラメチルジシロキサンに変換すべく加水分解を行った。 実施例 6

4.1 g (0.021モル)のN-メチル-4-クロロフタルイミドをN-ブチル-4-クロロフタルイミドをN-ブチル-4-クロロフタルイミドのかわりに用いた以外は、実施例5で説明した手順を実施した。N-メチル-4-クロロジメチルシリルフタルイミド (沸点145-50℃/0.6トル)の収率は21%であった。

契施例1と同様にしてこの生成物を1、3ーピス(Nーメチルー4ーフタルイミジル)テトラメチルジシロキサンに変換すべく加水分解を行った。
実施例 7

4. 1 g (0, 0 2 1 モル)の N - メチルー 4 - クロロフタルイミドと 4. 8 g (0, 0 2 1 モル)の Sym - テトラクロロジメチルジシランを O - キシレン溶剤に溶解した反応混合物を、シリカに担持した 1 モル%パラジウム触媒の存在下で、 2 4 時間遠流温度に加熱する。 1 6 8 ℃ / 0. 1

上記実施例は、本発明の実施にあたって使用できる極めて多数の変数のうち一部についてのみ示しているが、本発明はこれらの実施例の前の説明に示したように、もっと広範囲の遷移金属触媒の存在下でもっと広範囲の式(3)の芳香族ハロフタルイミドおよび式(2)のジシランを使用することを包含する。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ 代理人 (7630) 生 沼 隠 二 特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平3.8.79行 昭和 62 年特許願第 218106 号(特]昭 63-107943 号, 昭和 63 年 5 月 12 日 発行 公開特許公報 63-1080 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (2)

: 識別 点力表用来具		
Int. C1.	記号	庁内整理番号
C07C 7/10		7537-4H

平成 3, B, 7 発行

手統補正書

平成 年 月 i 3,3,12

審

特許庁長官 股

 事件の表示 昭和62年特許顧第218106号

- 発明の名称
 芳番族イミドのシリル化法および生成したシリルイミド
- 3. 補正をする者事件との関係 特許出願人名 称 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ
- 4. 代 理 人 住 所 〒101 東京都港区赤坂1丁目14番14号 第35興和ビル 4階 日本ゼネラル・エレクトリック株式会社・極東特許部内 電話 (3588) 5200-5207 氏 名 (7630) 生 招 徳 二十二十二日
- 5. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の概
- 6. 補正の内容 別紙の通り

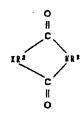


特許請求の範囲

1. 次式:

のシリル芳香族イミドの製造方法において、 (A)次式:

のポリシランと次式:



のハロ芳香族イミドとの反応を、有効量の通移金 属触媒の存在下で行い、

(B) 得られたシリル芳香族イミドを (A) の 混合物から回収する

工程を含むシリル芳香族イミドの製造方法 [式中の X はハロゲン、 R は X 、水素、 C $\{i-8\}$ アルコキシ、 C $\{i-18\}$ 炭化水素、および恒換 C $\{i-13\}$ 炭化水素から選ばれる一価の基で、 R は R 、 -0 ーおよび -S ーから選ばれ、その R が -0 ーまたは -S ーまたはそれらの混合物であるとき、

することができ、 R^2 は三価の $C_{\{6-\{3\}\}}$ 芳香族有機基で、 R^3 は一価の置換および非置換 $C_{\{1-\{3\}\}}$ 炭化水素基から選ばれ、そしてn は 1 乃至 5 0 の 値の整数である 3 。

- 2. ジシランがジメトキシテトラメチルジシランである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3. 遷移金属触媒がテトラキスートリフェニルフェニルホスフィンパラジウムである特許請求の 節囲第1項記載の方法。
- 4. クロロフタルイミドがN-n-ブチルー4 -クロロフタルイミドである特許請求の範囲第1 項記載の方法。

5. 次式:

フタルイミド<u>である特許請求の範囲第5項記載の</u> シリル芳香族イミド。

11. Nーメチルー4ージメチルメトキシシリ ルフタルイミドである特許請求の範囲第5項記載 のシリル芳香族イミド。

12. 次式:

[式中の R^2 は三価の $C_{\{6-13\}}$ 芳香族有機基、 R^3 は一価の個換および非関後 $C_{\{1-14\}}$ 炭化水素基から選ばれ、 R^4 は一価の $C_{\{1-14\}}$ 炭化水素基または中性基で圏換された一価の $C_{\{1-14\}}$ 炭化水素基または中性基で圏換された一価の $C_{\{1-14\}}$ 炭化水素基、そして R^4 よいの値の整数である R^4 のイミドジシロキサン。

平成 3.8. 7 発行

[式中のR² は三価のC (6-13) 芳香族有機基、R³ は一価の置換および非置換 C (1-13) 炭化水素基から選ばれ、R⁴ は一価のC (1-14) 炭化水素基または中性基で置換された一価のC (1-14) 炭化水素基、R⁵ はハロゲンまたは一〇R⁴ から選ばれる一価の基、そしてaは〇乃至2の値の整数である] のシリル芳香族イミド。

- 6. 4-(ジメチルメトキシシリル) N-n-プチルフタルイミドである特許請求の範囲第5項記載のシリル芳香族イミド。
- 7. Nーメチルー4ージメトキシメチルシリルフタルイミドである特許請求の範囲第5項記載の シリル芳香族イミド。
- 8. Nーメチルー4ートリメトキシシリルフタ ルイミドである特許請求の範囲第5項記載のシリ ル芳香族イミド。
- 9. Nープチルー4ークロロジメチルシリルフ タルイミドである特許請求の範囲第5項記載のシ リル芳香族イミド。

13. 次式

であらわされる特許請求の範囲第12項記載のイ ミドジシロキサン。